

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 89400888.7

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 38/42**

㉔ Date de dépôt: 30.03.89

③① Priorité: 15.04.88 FR 8805045

④③ Date de publication de la demande:
18.10.89 Bulletin 89/42

⑥④ Etats contractants désignés: **AT DE IT SE**

⑦① Demandeur: **CREUSOT-LOIRE INDUSTRIE**
Immeuble Ile-de-France 4 Place de la Pyramide La
Défence 9
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur: **Charles, Jacques**
13 pavillon de Moranbeau
F-71260 Le Breuil (FR)

Soullignac, Pierre
26 Bd. Saint Antoine
F-71200 Le Creusot (FR)

Catelin, Daniel
166 résidence du lac
F-71210 Torcy (FR)

⑦③ Mandataire: **Lanceplaine, Jean-Claude et al**
CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

⑤④ **Acier inoxydable austéno-ferritique.**

⑤⑦ Alliage d'acier inoxydable austéno-ferritique ayant une bonne tenue à la corrosion et un indice d'usinabilité comportant une faible teneur en molybdène et une forte teneur en cuivre mis en solution par traitement thermique de l'alliage au-dessus de 900°C, la composition étant la suivante :

	C <	0,06	% en poids
	Si <	1,2	
	Mn <	3	
21	< Cr <	25	
3	< Ni <	6	
0,06	< N <	0,3	
	Mo <	1	
1	< Cu <	3,5	

le solde étant du fer dont. La composition est équilibrée pour obtenir entre 30 et 70.% de ferrite à l'austénite.

EP 0 337 846 A1

Description

Acier inoxydable austéno-ferritique

La présente invention a pour objet un acier inoxydable austéno-ferritique.

On connaît des aciers inoxydables austéno-ferritiques ayant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne
5 résistance à la corrosion et une bonne soudabilité.

De tels alliages comprennent, outre le fer qui constitue le solde, du
- chrome et du molybdène de façon à améliorer les propriétés résistance à la corrosion ;
- nickel et azote de façon à améliorer la stabilité de la phase austénitique ;
- carbone en faible pourcentage car il affecte la résistance à la corrosion compte tenu de sa faible solubilité
10 dans la ferrite ;
- silicium ;
- manganèse.

La demande de brevet EP 0.156.778 décrit ainsi un alliage d'acier inoxydable austéno-ferritique dont la
phase austénitique reste stable autorisant des déformations à froid entre 10 et 30 %, une bonne soudabilité et
15 une bonne résistance à la corrosion.

La composition d'un tel alliage est la suivante :

	C <	0,06	en poids
	Si <	1,5	
20	Mn <	4,0	
21	< Cr <	24,5	
2	< Ni <	5,5	
0,01	< Mo <	1,0	
0,05	< N <	0,3	
25	0,01 < Cu <	1,0	

le solde étant du Fe, les composés ci-dessus devant répondre par ailleurs aux conditions suivantes :

- pourcentage de ferrite α entre 35 et 65
- pourcentage de ferrite $\alpha < 0,20 (\% \text{ Cr}/\% \text{ N}) + 23$
- 30 - $(\% \text{ Cr} + \% \text{ Mn})/\% \text{ N} > 120$.
- $22,4 \times \% \text{ Cr} + 30 \times \% \text{ Mn} + 22 \times \% \text{ Mo} + 26 \times \% \text{ Cu} + 110 \times \% \text{ N} > 540$.
- $\% \text{ Mo} + \% \text{ Cu} > 0,15$ avec $\% \text{ Cu}$ d'au moins 0,005 %.

De tels alliages ont une phase austénitique stable qui n'a pas tendance à se transformer en martensite mais
ils sont difficilement usinables et leurs propriétés mécaniques restent faibles.

La présente invention a pour but la réalisation d'un alliage austéno-ferritique dont la tenue à la corrosion est
35 améliorée par rapport aux alliages existants et qui présente un indice élevé d'usinabilité.

Un tel alliage possède un faible pourcentage de molybdène mais une forte teneur en cuivre, ce dernier étant
mis en solution par traitement thermique au-dessus de 900°C, la composition de cet alliage étant la suivante,
40 exprimée en pourcentage en poids.

	C <	0,06
	Si <	1,2
	Mn <	3
45	21 < Cr <	25
	3 < Ni <	6
	0,06 < N <	0,30
	< Mo <	1
50	1 < Cu <	3,5

le solde étant du Fe. La composition est équilibrée pour obtenir entre 38 et 70 % de ferrite à 300° K.

D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre de modes de
réalisation particuliers de l'alliage selon l'invention, la figure unique annexée représentant les domaines de
durcissement de l'alliage dans un diagramme temps, température.

55 Deux alliages particuliers A et B sont analysés comparativement à des alliages de composition connue,
notamment l'UNS 32304 correspondant à l'alliage décrit dans la demande de brevet EP 0.156.778.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
A	0,02	0,6	1,9	4,1	23,5	0,13	1,60	0,1
B	0,02	0,5	2	3,9	24,3	0,14	2,8	0,09
AISI 304L	0,02	0,6	1,3	10	18,2	0,03	0,02	0,05
AISI 316	0,025	0,5	1,5	11,5	17,5	2,3	0,03	0,05
UNS 32304	0,02	0,5	1,8	4,2	23	0,13	0,127	0,123
UNS 31803	0,02	0,5	1,7	5,7	21,9	2,75	0,135	0,120

Dans le tableau ci-dessus, on a récapitulé les compositions en éléments d'addition au Fe pour les alliages A et B selon l'invention et les alliages connus.

Les alliages de l'invention sont réalisés par fusion jusqu'à 1600°C minimum et réchauffés à 1180°C environ après solidification. Ils subissent un laminage en tôles. Des prélèvements sont effectués afin de déterminer la stabilité structurale en fonction des traitements thermiques et plus particulièrement le durcissement, les caractéristiques mécaniques et physiques, la résistance à la corrosion ainsi que l'aptitude à l'usinabilité.

Au préalable, il est nécessaire d'étudier l'influence des différents éléments d'addition.

Le carbone est réduit à de faibles teneurs inférieures à 0,06 % afin de réduire les risques de formation de carbures au cours des traitements thermiques ce qui serait préjudiciable à la résistance à certaines formes de corrosion.

Le silicium est réduit à de faibles teneurs inférieures à 1,2 % afin de réduire les risques de formation de composés intermétalliques qui fragilisent l'alliage.

Le manganèse permet d'augmenter la mise en solution solide de l'azote dans l'alliage mais sa teneur doit être limitée à 3 % pour ne pas devenir préjudiciable à la tenue à la corrosion généralisée et localisée dans certains cas.

Le chrome est contrôlé de façon à ce que les fractions volumiques des phases ferritiques et austénitiques soient voisines. Une teneur trop faible ne permet pas d'obtenir une fraction volumique de ferrite suffisante.

Une teneur trop élevée peut nécessiter des additions importantes de nickel et d'azote, ce qui, compte tenu du prix du nickel, doit être évité. De plus, l'alliage a une tendance accrue à la précipitation de phases intermétalliques fragilisantes lors des traitements thermiques.

Aussi de façon classique on utilise des teneurs en chrome comprises entre 21 et 25 %, plus exactement une teneur de 23,5 %. A un tel pourcentage, l'alliage a une excellente résistance à la corrosion.

Une telle teneur en chrome associée à une faible teneur en nickel et molybdène permet d'éviter, même pour des traitements thermiques de quelques heures, la formation d'une phase α' , par démixtion de la phase α , durcissante et fragilisante. La formation d'une telle phase α' intervient lors de traitements thermiques entre 300 et 500°C.

Le nickel est un élément qui stabilise la phase austénitique de façon à optimiser l'équilibre austénite/ferrite. Compte tenu de son prix on limite son addition entre 3 et 6 % plus particulièrement 4,2 %.

L'azote intervient pour maintenir l'équilibre austénite/ferrite et de plus une telle addition permet d'accroître les caractéristiques mécaniques et la tenue à la corrosion par piqûres. L'addition de l'azote est limitée à 0,30 et souvent voisine de 0,13 %.

Le molybdène est limité à un pourcentage de 1 % maximum de façon à réduire les coûts de fabrication de l'alliage et à limiter la formation de phases intermétalliques. Le molybdène améliore la tenue à la corrosion de l'alliage.

Le cuivre, contrairement aux alliages connus, est présent dans des pourcentages relativement importants entre 1 et 3,5 %. Cet élément est généralement présent en faible quantité dans les alliages connus car sa solubilité dans les alliages austéno-ferritiques lors du refroidissement est limitée.

Par contre, selon l'invention, une mise en solution par traitement thermique à haute température à des températures supérieures à 950°C est possible. Cette étape doit être suivie d'un refroidissement rapide à l'ambiante de façon à ce que la structure austénite/ferrite soit exempte de précipitation et reste sursaturée en cuivre. Le cuivre : - augmente la tenue de l'alliage vis-à-vis de certains milieux acides notamment les milieux sulfuriques.

- améliore l'aptitude à l'usinabilité.

On a étudié la stabilité structurale de l'alliage B en fonction du temps et de la température ainsi que représenté à la figure en annexe.

Dans l'intervalle 300-600°C, un durcissement important de l'alliage se produit par précipitation de particules enrichies en cuivre dans la phase ferritique de l'alliage.

Ce durcissement est proportionnel pour un traitement thermique donné à la teneur en cuivre.

Par contre il y a un retard à la précipitation pour les maintiens à 700°-900°C dû à la stabilité de la phase ferritique vis-à-vis de la phase intermétallique, conférée par la très faible teneur en molybdène.

Les propriétés mécaniques sont récapitulées dans le tableau ci-dessous

	Dureté HV5	Caractéristiques de traction				
		Re 0,2% MPa	Re 1% MPa	Rm MPa	A %	Z %
AISI 304	148	205	260	520	51	75
Alliage A	223	449	514	660	30,5	50,6
Alliage B	270	566	639	735	17,5	48,7
Alliage B durci	350	647	788	900	18,5	39

Quant à l'alliage B durci, il s'agit de l'alliage B auquel on a fait subir un traitement thermique de 5 h à 400°C. Les alliages selon l'invention possèdent des propriétés mécaniques améliorées notamment les valeurs de la limite d'élasticité conventionnelle (Re 0,2 %) et de la limite d'élasticité à 1 % (Re 1 %) tout en conservant une valeur de la résilience sur éprouvette à entaille en V (KCV) et une ductilité (Allongement A) suffisantes.

Quant à la dureté, elle augmente sensiblement notamment après traitement thermique.

L'indice d'usinabilité des alliages selon l'invention est amélioré de façon notable comparé aux alliages connus et notamment à l'alliage de la demande de brevet EP 0.156.778.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

	HB	V 0,500 m/min	Nbr trous pour 500 mm
Alliage A	223	26	72
AISI 304L	148	8	33
UNS 31803	241	16	56
UNS 32304	234	11	33

Les trois paramètres étudiés sont la dureté Brinell (HB), l'indice d'usinabilité pour une vitesse de coupe de 0,5 m/mn et un essai de perçage en nombre de trous correspondant à une longueur cumulée de 500mm (0,5 m).

Les alliages connus ont des valeurs de dureté qui encadrent la valeur de dureté de l'échantillon A de l'alliage selon l'invention et l'ensemble des deux tests d'usinabilité montre des performances nettement supérieures de l'alliage A.

Les essais de corrosion montrent que les avantages acquis ne le sont pas au détriment de la résistance à la corrosion.

Les mesures récapitulées dans le tableau ci-dessous ont été obtenues en milieux acides (H₂SO₄ à 50°C).

	E corrosion mV/ecs	I a μ A/cm ²	I p μ A/cm ²	E rupture mV/ecs
UNS 32304	-430	1250	14	250
Alliage A	-460	1270	3	480
Alliage B	-460	2000	3,8	400

Pour l'obtention des courbes de polarisation qui ont conduit à ces résultats, le potentiel de départ est de -600 mV par rapport à une électrode au calomel saturé (ecs) et pour une vitesse de balayage de 0,25 mV/sec. Le retour a été réalisé pour un courant de 100 μ A jusqu'à -1100 mV/ecs.

Le courant de passivation I_p est réduit tandis que le potentiel de rupture est augmenté ce qui permet d'étendre le domaine d'emploi de l'alliage selon l'invention en matière de potentiel d'oxydo réduction.

Ceci est également dû au cuivre ce qui est confirmé par la résistance de l'alliage B après traitement thermique dans un milieu acide en présence de particules abrasives de diamètre 0,5 ; 1,19 et 2,38 mm (cf tableau ci-dessous) :

Résultat de perte de poids (mg) 8 h H₂SO₄ (2N)

	UNS 32304	ALLIAGE B DURCI	AISI 304
essai Statique	25	4	28
essai dynamique sans particule	8	0	8
essai dynamique particules 0,5 mm	34	35	58
essai dynamique particules 1,19 mm	97	73	110
essai dynamique particules 2,38 mm	130	99	136

L'alliage selon l'invention résoud le problème posé, en améliorant les caractéristiques mécaniques, l'usinabilité sans que ces améliorations soient préjudiciables aux qualités de résistance à la corrosion.

Les améliorations des qualités de cet alliage lui sont conférées par l'augmentation du pourcentage en cuivre et la solubilisation ou la précipitation partielle de ce dernier.

Ces résultats sont remarquables compte-tenu du fait que les alliages connus notamment UNS 32304 préconisent des pourcentages Cu + Mo = 1 % dans un mode de réalisation préféré.

Néanmoins, dans l'alliage selon l'invention, la teneur en Cu doit être limitée à 3,5 % afin d'éviter les risques majeurs de déchirures de produits lors de la mise en oeuvre.

Dans cette fourchette de 1 à 3,5 %, l'homme de l'art adaptera le pourcentage en fonction de l'utilisation de l'alliage.

De même des additions complémentaires connues permettent d'augmenter l'usinabilité telles que soufre, bismuth.

Revendications

1.- Alliage d'acier inoxydable austéno-ferritique ayant une très bonne tenue à la corrosion et un bon indice d'usinabilité comportant une faible teneur en molybdène et une forte teneur en cuivre mis en solution par traitement thermique de l'alliage au-dessus de 900°C, la composition étant la suivante :

	C <	0,06	% en poids
	Si <	1,2	
	Mn <	3	
21	< Cr <	25	
3	< Ni <	6	
0,06	< N <	0,3	
	< Mo <	1	
1	< Cu <	3,5	

le solde étant du fer.

2.- Alliage d'acier inoxydable selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante :

EP 0 337 846 A1

	C =	0,02	% en poids
	Si =	0,6	
	Mn =	1,9	
	Ni =	4,1	
5	Cr =	23,5	
	Mo =	0,13	
	N =	0,1	
	Cu =	1,6.	

10

3.- Alliage d'acier inoxydable selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante :

	C =	0,02
15	Si =	0,5
	Mn =	2
	Ni =	3,9
	Cr =	24,3
	Mo =	0,14
20	N =	0,09
	Cu =	2,8.

25

4.- Alliage d'acier inoxydable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le cuivre est solubilisé par un traitement thermique à 1600°C minimum suivi d'un retraitement à 1180°C après solidification.

5.- Alliage d'acier selon la revendication 4, caractérisé en ce que, de façon à précipiter partiellement le cuivre solubilisé, l'alliage subit un traitement thermique entre 300 et 500°C.

30

6.- Alliage d'acier inoxydable selon la revendication 5, caractérisé en ce que le traitement thermique est de 5 heures à 400°C.

35

40

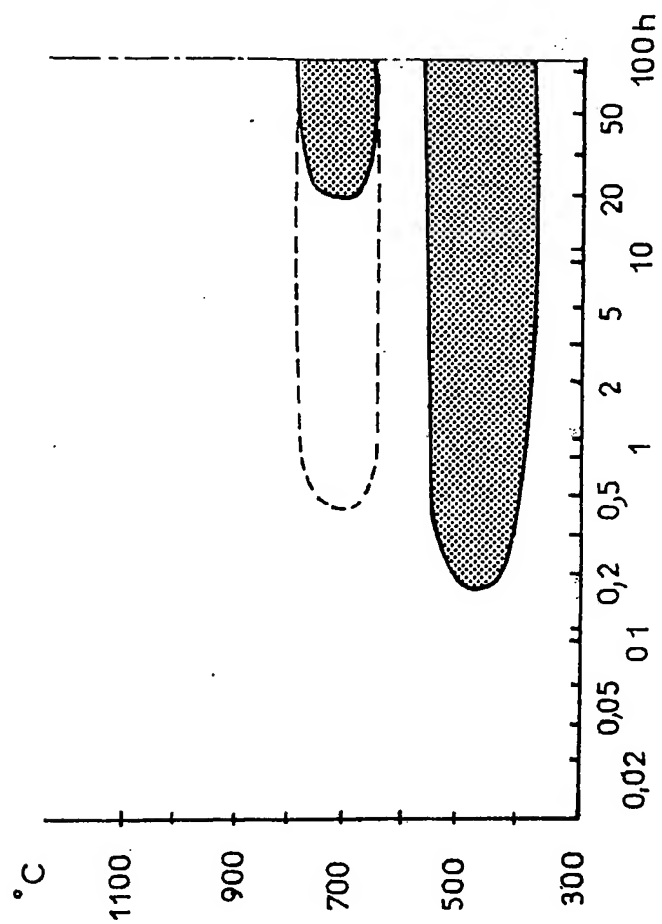
45

50

55

60

65





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 0888

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A,D	EP-A-0 156 778 (SANTRADE LTD) * Revendications 1,3-14 *	1	C 22 C 38/42

A	GB-A-1 158 614 (LANGLEY ALLOYS LTD) * Revendication 1 *	1	

A	GB-A-1 456 634 (LANGLEY ALLOYS LTD) * Revendications 1,2,6,7,11,16,19 *	1,4-6	

A	US-A-4 612 069 (RAINER et al.) * En entier *	1	

A	EP-A-0 151 487 (KUBOTA LTD) * Revendication 1 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 C 38
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-07-1989	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (10/802)